



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月 2日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-026447

出 願 人

Applicant(s):

日本電池株式会社

RECEIVED

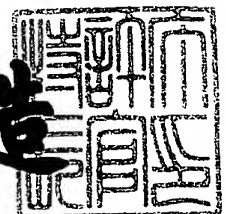
OCT 03 2001

TO 1100

2001年 7月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



【書類名】 特許願

【整理番号】 11341

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/86

【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日
本電池株式会社内

【氏名】 人見 周二

【特許出願人】

【識別番号】 000004282

【住所又は居所】 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地

【氏名又は名称】 日本電池株式会社

【代表者】 田中 千秋

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000- 97199

【出願日】 平成12年 3月31日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 046798

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】燃料電池用電極およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 触媒粒子を含む触媒層と、導電性フィラーを含む有孔性樹脂層とが積層されていることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 2】 触媒粒子を含む触媒層と、導電性多孔質体の空孔に導電性フィラーを含む有孔性樹脂を備えた基材とが積層されていることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 3】 導電性多孔質体に導電性フィラーを含む有孔性樹脂を備えた基材の多孔度が 45%以上、95%以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の燃料電池用電極。

【請求項 4】 導電性フィラーが炭素よりなることを特徴とする請求項 1 ～ 3 記載の燃料電池用電極。

【請求項 5】 有孔性樹脂がフッ素樹脂であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 記載の燃料電池用電極。

【請求項 6】 フッ素樹脂がポリフッ化ビニリデン（PVdF）系樹脂であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 記載の燃料電池用電極。

【請求項 7】 導電性多孔質体が炭素よりなることを特徴とする請求項 2 ～ 6 記載の燃料電池用電極。

【請求項 8】 樹脂を溶媒に溶解した溶液中に導電性フィラーが分散した懸濁液から、樹脂を相分離させることを特徴とする請求項 1 ～ 7 記載の導電性フィラーを含む有孔性樹脂の製造方法。

【請求項 9】 樹脂を第 1 の溶媒に溶解した溶液に導電性フィラーが分散した懸濁液から、前記樹脂に対して不溶性でかつ第 1 の溶媒と相溶性のある第 2 の溶媒で第 1 の溶媒を抽出することを特徴とする請求項 1 ～ 7 記載の導電性フィラーを含む有孔性樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

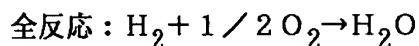
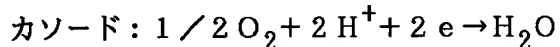
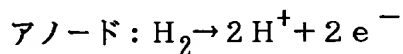
本発明は燃料電池用電極およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

固体高分子電解質型燃料電池はイオン交換膜を電解質とし、このイオン交換膜の両面に電極触媒層と導電性多孔質体よりなるアノードとカソードの各電極を接合して構成され、アノードに水素、カソードに酸素を供給して電気化学反応により発電する装置である。各電極で生じる電気化学反応を下記に示す。

【0003】



この反応式から明らかなように、各電極の反応は、活物質であるガス（水素または酸素）、プロトン（ H^+ ）および電子（ e^- ）の授受を同時に行なうことができる三相界面でのみ進行する。

【0004】

従来の燃料電池用電極の断面構造の模式図を図4に示す。図4において、41は触媒層、44は導電性多孔質体、45はイオン交換膜である。図4に示されるように、従来の燃料電池の電極は、触媒層とガス拡散層とからなり、触媒層41は、触媒粒子と固体高分子電解質とが混ざり合っており、これらが三次元に分布するとともに、内部に複数の細孔が形成された多孔性層であり、ガス拡散層は導電性多孔質体44を含む層である。

【0005】

導電性多孔質体は、触媒層の表層に一定の空間を設けて、電池外部から供給される活物質である酸素、水素を触媒層の表層まで運ぶ流路の確保および、カソードの触媒層で生成された水を触媒層の表層から電池の系外に排出する流路を確保するガス拡散層としての役目を担っている。

【0006】

一方触媒層は、触媒層中の触媒粒子が電子伝導チャンネルを形成し、固体電解質がプロトン伝導チャンネルを形成し、細孔が触媒層41の表層まで運ばれた酸

素または水素を電極の深部にまで供給し、電極（カソード）の深部で生成された水を電極の表層にまで排出する供給排出チャンネルを形成している。そして電極触媒層内にこれら3つのチャンネルが三次元的に広がり、ガス、プロトン（ H^+ ）および電子（ e^- ）の授受を同時におこなうことのできる三相界面が無数に形成されて、電極反応の場を提供している。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

従来の導電性多孔質体に使用されるカーボンペーパーなどは、一般に5～10 μm 程度の繊維系の炭素繊維を不織布状に成形した焼結体であり、その平均細孔径は10～20 μm 程度である。

【0008】

そのため、孔径が大きいために、炭素繊維に接している近傍に電流が集中し、炭素繊維から離れた孔の中央あたりの触媒が電子の授受に与ることができないために電極反応に有効に働かず、触媒利用率が低下する問題が生じる。これを回避するには、導電性多孔質体の多孔度を小さくして、緻密にすればよいのだが、そうすればガスの流路の確保が困難になる。

【0009】

以上に鑑み、本発明はカーボンを含む有孔性樹脂を用いて、ガス流路を確保しながら、ガス拡散層を緻密にすることで、燃料電池電極の高性能化を図るものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

請求項1の発明になる燃料電池用電極は、触媒粒子を含む触媒層と、導電性フィラーを含む有孔性樹脂層とが積層されていることを特徴とする。

【0011】

請求項2の発明になる燃料電池用電極は、触媒粒子を含む触媒層と、導電性多孔質体の空孔に導電性フィラーを含む有孔性樹脂層を備えた基材とが積層されていることを特徴とする。

【0012】

請求項3の発明は、上記燃料電池用電極において、導電性多孔質体に導電性フィラーを含む有孔性樹脂を備えた基材の多孔度が45%以上、95%以下であることを特徴とする。

【0013】

請求項4の発明は、上記燃料電池用電極において、導電性フィラーが炭素よりなることを特徴とする。

【0014】

請求項5の発明は、上記燃料電池用電極において、有孔性樹脂がフッ素樹脂であることを特徴とする。

【0015】

請求項6の発明は、上記燃料電池用電極において、フッ素樹脂がポリフッ化ビニリデン（PVdF）系樹脂であることを特徴とする。

【0016】

請求項7の発明は、上記燃料電池用電極において、導電性多孔質体が炭素よりなることを特徴とする。

【0017】

請求項8の発明は、上記燃料電池用電極における導電性フィラーを含む有孔性樹脂の製造方法において、樹脂を溶媒に溶解した溶液中に導電性フィラーが分散した懸濁液から、樹脂を相分離させることを特徴とする。

【0018】

請求項9の発明は、上記燃料電池用電極における導電性フィラーを含む有孔性樹脂の製造方法において、樹脂を第1の溶媒に溶解した溶液に導電性フィラーが分散した懸濁液から、前記樹脂に対して不溶性でかつ第1の溶媒と相溶性のある第2の溶媒で第1の溶媒を抽出することを特徴とする。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明による燃料電池用電極の構造例を図を示しながら説明することによって、本発明についてさらに具体的に説明する。

【0020】

図 2 は、本発明による燃料電池用電極の断面構造を示す模式図である。図 2 において、2 1 は触媒層、2 2 は導電性フィラーを含んだ有孔性樹脂、2 3 はその孔、2 5 はイオン交換膜である。

【 0 0 2 1 】

図 2 に示した燃料電池用電極は、導電性フィラーを含む有孔性樹脂層と触媒層とが積層されている。ガス拡散層として機能する導電性フィラーを含む有孔性樹脂は、有孔性であるために高いガス拡散性と、導電性フィラーを含むために電子伝導性とを有する。このため、触媒層への電子の授受が緻密で均一になる。

【 0 0 2 2 】

図 3 は、本発明によるもうひとつの燃料電池用電極の断面構造を示す模式図である。図 3 において、3 1 は触媒層、3 2 は導電性フィラーを含んだ有孔性樹脂、3 3 はその孔、3 4 は導電性多孔質体、3 5 はイオン交換膜である。ガス拡散層として機能する、導電性多孔質体 3 4 の空孔に導電性フィラーを含む有孔性樹脂 3 2 を備えた層は、導電性多孔質体 3 4 の空孔中も電子伝導性を有する。このため、触媒層への電子の授受が緻密で均一になる。

【 0 0 2 3 】

図 2 および図 3 に示した本発明による燃料電池用電極は、導電性フィラーを含む有孔性樹脂は緻密で、それが電子伝導性を有するために、触媒層への電子の授受が均一となり、高分子固体電解質型燃料電池に使用した場合、燃料電池の高出力化が可能となるものである。

【 0 0 2 4 】

また、導電性フィラーを含む有孔性樹脂は、図 3 のように導電性多孔質体の全面すべてに配してもよいが、導電性多孔質体の表層のみ、また、導電性多孔質体の片面のみなど、導電性多孔質体の一部に配してもよい。

【 0 0 2 5 】

本発明に使用する導電性フィラーの材質としては、金属や炭素等の、導電性があるとしても電解質と反応しないチタンやステンレスなどの金属や炭素などを使用することができるが、扱い易さや軽量という点からは、炭素が最も好ましい。

【 0 0 2 6 】

また、本発明に使用する導電性フィラーの形状は、特に限定されるものではなく、粒状や繊維状などのあらゆる形状のものが使用できる。

【0027】

なお、本発明の導電性フィラーに炭素を使用する場合、その形状は粒状でも繊維状でもその他の形状でも良く、カーボンブラックやグラファイトおよび活性炭の粒状物または、炭素繊維を短くカットしたチョップ状のものが好ましい。炭素粒子は、アセチレンブラック、ファーネスブラックなどのカーボンブラック、グラファイト粒子、活性炭などが好ましく、特にカーボンブラックは電子伝導性が高いために好ましい。炭素を含む有孔性の樹脂の、樹脂に対する炭素の混入量は30wt%以上であることが好ましく、さらに高い電子伝導性を得るためには100wt%以上であることがより好ましい。

また、本発明に用いられる導電性多孔質体は、発泡ニッケル、チタン繊維焼結体でもよいが、導電性、耐酸性などの面で材質は炭素が好ましく、とくに炭素繊維などからなるカーボンペーパー、カーボンクロスまたはカーボンフェルトが好ましい。

【0028】

本発明による燃料電池用複合触媒の触媒粒子は、白金、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム、オスニウムなどの白金族金属およびその合金などの触媒金属粒子を用いることができるが、触媒金属の単位重量あたりの触媒活性が高いことから、これらの触媒金属を担持した炭素粒子が好ましい。炭素粒子は、アセチレンブラック、ファーネスブラックなどのカーボンブラック、活性炭などが好ましく、特にカーボンブラックは触媒金属が高分散することから好ましい。

【0029】

ここで、本発明の導電性フィラーを含む有孔性樹脂の樹脂は、プロトン伝導性を有する必要はなく、たとえば、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル、ポリアクリロニトリル、フッ化ビニリデン重合体(PVdF)、ポリ塩化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリメタクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリエチレン

イミン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリイソプレンもしくはこれらの誘導体を、単独で、あるいは混合して用いてもよく、また、上記樹脂を構成する各種モノマーを共重合させた樹脂を用いてもよいが、好ましくは撥水性が高いことからフッ素樹脂、例えば三フッ化塩化エチレン共重合体(PCTFE)、フッ化ビニリデン重合体(PVdF)、フッ化ビニル重合体(PVF)などの含フッ素ホモポリマーまたは、エチレン・四フッ化エチレン共重合体(ETFE)、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体(EPE)、フッ化ビニリデン共重合体などの含フッ素コポリマーが好ましいし、これらの混合物でもよい。

【0030】

特に、フッ化ビニリデン重合体(PVdF)や、その共重合体であるフッ化ビニリデン・六フッ化プロピレン共重合体(P(VdF-HFP))または、フッ化ビニリデン・四フッ化エチレン共重合体(P(VdF-TFP))などのポリフッ化ビニリデン(PVdF)系樹脂が安価で、高い撥水性が得られることより好ましい。中でも、フッ化ビニリデン重合体(PVdF)または、P(VdF-HFP)が好ましい。

【0031】

本発明では、触媒層が触媒粒子を含むが、さらに好ましくは触媒層が触媒粒子と固体高分子電解質とを含むことが好ましい。固体高分子電解質としては、イオン交換樹脂からなるものが好ましく、パーフルオロスルホン酸またはスチレンージビニルベンゼン系のスルホン酸型固体高分子電解質が好ましい。

【0032】

ここで、活物質の供給、排出がスムーズに行われるように導電性フィラーを含む有孔性樹脂の孔は連続気泡であることが望ましい。また、緻密で均一な電子伝導性を得るためには、有孔性樹脂の孔径としては平均孔径 $2\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。さらに、出力密度を上げるためには、導電性多孔質体に導電性フィラーを含む有孔性樹脂を備えた基材の多孔度が45%以上、95%以下であることが好ましく、特に85%以上、95%以下であることがより好ましい。

このような導電性フィラーを含む有孔性樹脂は、樹脂を溶媒に溶解した溶液中

に導電性フィラーが分散した懸濁液から、樹脂を相分離させることを特徴とする本発明の製造方法により得られる。相分離させる方法としては、樹脂を溶媒に溶解した溶液中に導電性フィラーが分散した懸濁液の加熱または冷却による温度の増減による溶媒の樹脂に対する溶解度の変化、または溶媒の蒸発による溶液中の樹脂の濃度変化などを利用する方法が挙げられる。

【0033】

例えば、温度の増減による溶媒の樹脂に対する溶解度の変化を利用した相分離とは、低温において樹脂が溶媒に溶解しにくく、温度を上昇させた場合に溶解しやすいような樹脂と溶媒との組み合わせにおいて、温度を上昇させて樹脂を溶媒に完全に溶解した後、溶液の温度を徐々に下げていくと、溶媒に対する樹脂が過飽和となり、溶液中で樹脂と溶媒とが分離する現象をさす。このような相分離をおこした樹脂と溶媒との溶液から、溶媒を除去することによって有孔性樹脂が得られるものである。

【0034】

また、緻密な連続気泡が得られる有孔性樹脂の製法として、溶媒抽出法を用いて相分離させることが好ましい。すなわち、樹脂を溶解した溶液の第1の溶媒を、前記樹脂に対して不溶性でかつ第1の溶媒と相溶性のある第2の溶媒で置換することにより、樹脂を溶解した溶液中の第1の溶媒を抽出して、第1の溶媒が除去された部分が孔となって有孔性樹脂を得るものである。

【0035】

そして、相分離により有孔性フッ素樹脂作製の際に、微細で均一な孔が得られることより、フッ化ビニリデン重合体(PVdF)、フッ化ビニリデン・六フッ化プロピレン共重合体(P(VdF-HFP))または、フッ化ビニリデン・四フッ化エチレン共重合体(P(VdF-TFP))などのポリフッ化ビニリデン(PVdF)系樹脂が好ましい。中でも、フッ化ビニリデン重合体(PVdF)または、P(VdF-HFP)が好ましい。特に、フッ化ビニリデン重合体(PVdF)を用いると撥水性が高くなり、高い撥水性を持たせたい場合に好ましく、P(VdF-HFP)を用いると有孔性樹脂が柔らかくなり、柔軟性を持たせたい場合に好ましい。

【0036】

温度の増減による相分離法において樹脂を溶解するのに使用いる溶媒、または溶媒抽出法における第1の溶媒としては、樹脂を溶解するものであればよく、ジメチルホルムアミド、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の炭酸エステル、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル、ジメチルアセトアミド、1-メチル-ピロリジノン、n-メチル-ピロリドン等が挙げられる。

【0037】

また、溶媒抽出法において、第1の溶媒を抽出する第2の溶媒としては、水または水とアルコールの混合溶液が安価で好ましい。とくに、有孔性樹脂の多孔度を小さくしたい場合には水とアルコールの混合溶液が好ましい。

【0038】

これらの組み合わせにおいて、温度の増減による溶媒の樹脂に対する溶解度の変化を利用した相分離では、樹脂としてフッ化ビニリデン重合体(PVdF)またはP(VdF-HFP)を用い、樹脂を溶解する溶媒としては、とくにケトン類、そのなかでもメチルエチルケトンを用いることが良い。

【0039】

溶媒抽出法を用いる際には、樹脂としてフッ化ビニリデン重合体(PVdF)またはP(VdF-HFP)を、樹脂を溶解する第1の溶媒としては、n-メチルピロリドン(NMP)を、第1の溶媒を抽出する第2の溶媒としては水または水とアルコールの混合溶液を用いることが、撥水性、孔径の均一性などの面で好ましい。

【0040】

本発明の触媒粒子を含む触媒層と、導電性フィラーを含む有孔性樹脂とが積層されていることを特徴とする燃料電池用電極は、触媒層を形成した後に、導電性フィラーを含む有孔性樹脂層をその上に配することにより、または、導電性フィラーを含む有孔性樹脂層を形成した後に、その上に触媒層を形成することにより得られる。

【 0 0 4 1 】

例えば、触媒層を形成した後に導電性フィラーを含む有孔性樹脂を配するには、触媒層上に、樹脂を溶媒に溶解した溶液中に導電性フィラーが分散した懸濁液をはけやスプレーを用いて、またはスクリーン印刷法、ドクターブレード法などにより塗布したのちに、樹脂を相分離させることにより作ることができる。

【 0 0 4 2 】

さらに好ましくは、触媒層を形成した後にカーボンを含む有孔性樹脂を配するには、触媒層上に、樹脂を第 1 の溶媒に溶解した溶液中に導電性フィラーが分散した懸濁液をはけやスプレーを用いて、またはスクリーン印刷法、ドクターブレード法などにより塗布したのちに、前記樹脂に対して不溶性でかつ第 1 の溶媒と相溶性のある第 2 の溶媒で第 1 の溶媒を抽出することにより作ることができる。

【 0 0 4 3 】

また、導電性フィラーを含む有孔性樹脂層を形成した後に触媒層を配するには、たとえば、高分子フィルム上などに、樹脂を溶媒に溶解した溶液中に導電性フィラーが分散した懸濁液をはけやスプレーを用いて、またはスクリーン印刷法、ドクターブレード法などにより塗布したのちに、樹脂を相分離させることにより有孔性樹脂層を形成した後に、その上に触媒層を形成して作ることができる。

【 0 0 4 4 】

さらに好ましくは、高分子フィルム上などに、樹脂を第 1 の溶媒に溶解した溶液中に導電性フィラーが分散した懸濁液をはけやスプレーを用いて、またはスクリーン印刷法、ドクターブレード法などにより塗布したのちに、前記樹脂に対して不溶性でかつ第 1 の溶媒と相溶性のある第 2 の溶媒で第 1 の溶媒を抽出することにより有孔性樹脂層を形成した後に、その上に触媒層を形成して作ることができる。

【 0 0 4 5 】

本発明の、触媒粒子を含む触媒層と、導電性多孔質体の空孔に導電性フィラーを含む有孔性樹脂を備えた層とが積層されていることを特徴とする燃料電池用電極は、触媒層に導電性多孔質体を積層したのち、その導電性多孔質体に導電性フィラーを含む有孔性樹脂を備えることにより、または、導電性多孔質体の空孔に

導電性フィラーを含む有孔性樹脂を備えたのちに、それを触媒層に積層することにより得られる。

【0046】

例えば、触媒層に導電性多孔質体を積層したのち、その導電性多孔質体の空孔に導電性フィラーを含む有孔性樹脂を備えるには、触媒層に導電性多孔質体をホットプレスなどを用いて積層したのちに、その導電性多孔質体を備えた触媒層上に樹脂を溶媒に溶解した溶液中に導電性フィラーが分散した懸濁液をはけやスプレーを用いて、またはスクリーン印刷法、ドクターブレード法などにより塗布したのちに、樹脂を相分離させることにより作ることができる。

【0047】

さらに好ましくは、導電性多孔質体を備えた触媒層上に、樹脂を第1の溶媒に溶解した溶液中に導電性フィラーが分散した懸濁液をはけやスプレーを用いて、またはスクリーン印刷法、ドクターブレード法などにより塗布したのちに、前記樹脂に対して不溶性でかつ第1の溶媒と相溶性のある第2の溶媒で第1の溶媒を抽出することにより作ることができる。

【0048】

また、導電性多孔質体の空孔に導電性フィラーを含む有孔性樹脂を備えるには、樹脂を溶媒に溶解した溶液中に導電性フィラーが分散した懸濁液を、塗布または浸漬などにより導電性多孔質体に含ませた後に、樹脂を相分離させることにより、さらに好ましくは、溶媒抽出法を用いて、樹脂を第1の溶媒に溶解した溶液中に導電性フィラーが分散した懸濁液前記樹脂に対して不溶性でかつ第1の溶媒と相溶性のある第2の溶媒で第1の溶媒を抽出することにより作られる。

【0049】

【実施例】

以下、本発明を好適な実施例を用いて説明する。

【0050】

〔実施例1〕

白金担持炭素（田中貴金属製、10V30E：Valcan XC-72に白金を30wt%担持）と固体高分子電解質溶液（アルドリッチ社製、ナフィオン

5 wt % 溶液) よりなる電極触媒層のペーストを、スプレーによりイオン交換膜 (デュボン社製、ナフィオン、膜厚約 $50\text{ }\mu\text{m}$) の両面に塗布し、触媒層をイオン交換膜の両面に触媒層を形成した後、その表層にフッ化ビニリデン重合体 (PVdF) の濃度が 20 wt % となるように NMP に溶解させた溶液にカーボン繊維チョップを混入・懸濁させた溶液をドクターブレード法などにより塗布したのちに、水の中に 10 分間浸漬して、炭素粒子を含む有孔性の PVdF 樹脂を触媒層の上に備えた。そして、それを燃料電池の単セルに組んでセル A を得た。ここで、触媒層の白金量は、約 1.0 mg/cm^2 となるように、ペースト作製時の白金担持カーボンの量および塗布量を調整した。

【0051】

【実施例 2】

フッ化ビニリデン重合体 (PVdF) の濃度が 20 wt % となるように NMP に溶解させた溶液に炭素粒子 (Valcan XC-72) を混入・懸濁させ、それを導電性多孔質体の炭素電極基材 (0.5 mm 厚、平均繊維系 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、平均細孔径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、多孔度 75%) に真空含浸させた後、水の中に 10 分間浸漬して、炭素粒子を含む有孔性の PVdF 樹脂を備えた導電性多孔質体の炭素電極基材を得た。

【0052】

さらに、白金担持炭素 (田中貴金属製、10V30E: Valcan XC-72 に白金を 30 wt % 担持) と固体高分子電解質溶液 (アルドリッチ社製、ナフィオン 5 wt % 溶液) よりなる電極触媒層のペーストを、スプレーにより上記炭素電極基材に塗布し、燃料電池用電極を得た。電極の白金量は、約 1.0 mg/cm^2 となるように、ペースト作製時の白金担持炭素の量および塗布量を調整した。

【0053】

さらに、その電極をホットプレス (140°C) にてイオン交換膜 (デュボン社製、ナフィオン、膜厚約 $50\text{ }\mu\text{m}$) の両面に接合し、燃料電池の単セルに組んでセル B を得た。

【0054】

〔比較例1〕

PTFE分散溶液により撥水性を施した導電性多孔質体の炭素電極基材（0.5mm厚、平均繊維系10 μ m、平均細孔径10 μ m、多孔度75%）に、白金担持炭素（田中貴金属製、10V30E:Valcan XC-72に白金を30wt%担持）と固体高分子電解質溶液（アルドリッチ社製、ナフィオン5wt%溶液）およびPTFE粒子分散溶液（三井デュポンフロロケミカル社製、テフロン30J）よりなる電極触媒層のペーストを、スプレーにより塗布し、燃料電池用電極を得た。電極の白金量は、約1.0mg/cm²となるように、ペースト作製時の白金担持炭素の量を調整した。

【0055】

さらに、この電極をホットプレス（140℃）にてイオン交換膜（デュポン社製、ナフィオン、膜厚約50 μ m）の両面に接合し、燃料電池の単セルに組んでセルCを得た。

【0056】

セルA、B、Cの供給ガスに酸素および水素を用いた際の電流-電圧特性を図1に示す。図1において、記号（◆）はセルAの、記号（■）はセルBの、記号（▲）はセルCの特性を示す。

【0057】

運転条件は、供給ガス圧は2気圧で、それぞれ80℃の密閉水槽中でバブリングすることで加湿した。そして、セルの運転温度は75℃とし、各電流値での測定時の保持時間は5分とした。

【0058】

図1より、本発明によるセルA、Bは、従来のセルCに比べて、各電流密度において出力電圧が高いことがわかった。これは従来の電極は、ガス拡散層として機能する導電性多孔質体の炭素電極基材が粗く、触媒層への電子の授受がカーボン繊維に直接触れた触媒のみに集中して不均一であるために、一部の触媒が有効に働かないのに対して、本発明の、触媒粒子を含む触媒層と、導電フィラーを含む有孔性樹脂とが積層されていることを特徴とする燃料電池用電極は、触媒層の上に緻密な導電フィラーを含む有孔性樹脂層が形成されているために、電子の授

受が緻密で均一なためにすべての触媒層が有効に働き、従来の電極触媒層に比べて実際に作用する電極触媒層面積が大きいためである。

【 0 0 5 9 】

〔実施例 3〕

3 ～ 2 4 % の種々の濃度のフッ化ビニリデン重合体 (P V d F) / N M P 溶液に炭素粒子 (V a l c a n X C - 7 2) を混ぜたものを用意し、導電性多孔質体の炭素基材 (0 . 5 m m 厚、平均繊維径 $5 \mu m$ 、平均細孔径 $3 0 \mu m$ 、多孔度 7 5 %) にそれを真空含浸させた後、水の中に 1 0 分間浸漬して、炭素粒子を含む有孔性の P V d F 樹脂を備えた基材を得た。

【 0 0 6 0 】

この基材の多孔度は、フッ化ビニリデン重合体 (P V d F)、炭素粒子および炭素基材の真比重と配合比、さらに P V d F 樹脂を備えた基材の見かけ比重とから求めた。

【 0 0 6 1 】

つぎに、上記複合基材に白金担持炭素 (田中貴金属製、1 0 V 3 0 E : V a l c a n X C - 7 2 に白金を 3 0 w t % 担持) と固体高分子電解質溶液 (アルドリッチ社製、ナフィオン 5 w t % 溶液) とからなる電極触媒層のペーストを、スプレーにより塗布し、燃料電池用電極を得た。電極の白金量は、約 $0 . 2 m g / c m ^ 2$ となるように、ペースト作製時の白金担持カーボンの量および塗布量を調整した。

【 0 0 6 2 】

さらに、この電極をホットプレス (1 4 0 ℃) にてイオン交換膜 (デュポン社製、ナフィオン、膜厚約 $5 0 \mu m$) の両面に接合し、燃料電池の単セルに組んでセル D を得た。セル D の運転条件は、供給ガスに酸素、水素を用い、そのガス圧はそれぞれ大気圧で、8 0 ℃ の密閉水槽中でバブリングすることで加湿し、運転温度は 7 5 ℃ とした。0 . 6 V における基材の多孔度と電流値との関係を図 5 に示す。図 5 より、出力電流が大きくなることから基材の多孔度は 4 5 % 以上 9 5 % 以下が好ましく、とくに 8 5 % 以上 9 5 % 以下が好ましいことがわかった。

【 0 0 6 3 】

【発明の効果】

本発明の、導電フィラーを含む有孔性樹脂を備えたガス拡散電極、または導電性多孔体中に導電フィラーを含む有孔性樹脂を備えたガス拡散電極を用いた燃料電池用電極によれば、電極触媒層に均一に電子を授受することが可能で、すべての電極材料が電極反応に有効に働くために、従来の電極に比べて実際に作用する電極面積が大きくなり、高性能な燃料電池の製造が可能となる。

【0064】

また、本発明の製造方法によれば、高性能な燃料電池が可能な電極を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 セルA、BおよびCの電流－電圧特性を示す図。

【図2】 本発明による燃料電池用電極の断面構造を示す模式図。

【図3】 本発明による燃料電池用電極の、他の断面構造を示す模式図。

【図4】 従来の燃料電池用電極の断面構造を示す模式図。

【図5】 本発明による燃料電池用電極の、0.6Vにおける基材の多孔度と電流値との関係を示す図。

【符号の説明】

21、31、41 触媒層

22、32 導電性フィラーを含んだ有孔性樹脂層

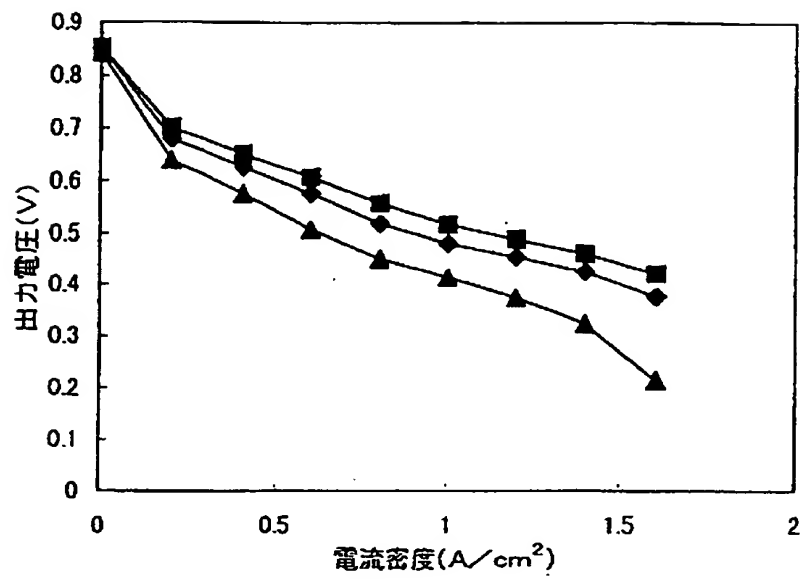
23、33 導電性フィラーを含んだ有孔性樹脂層の孔

34、44 導電性多孔質体

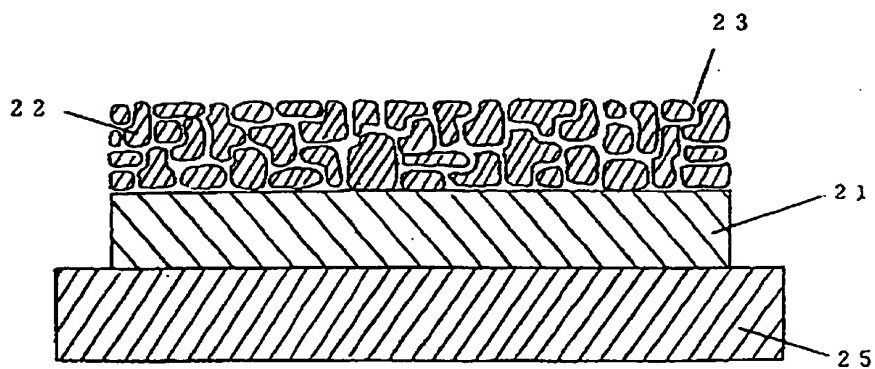
45 イオン交換膜

【書類名】 図面

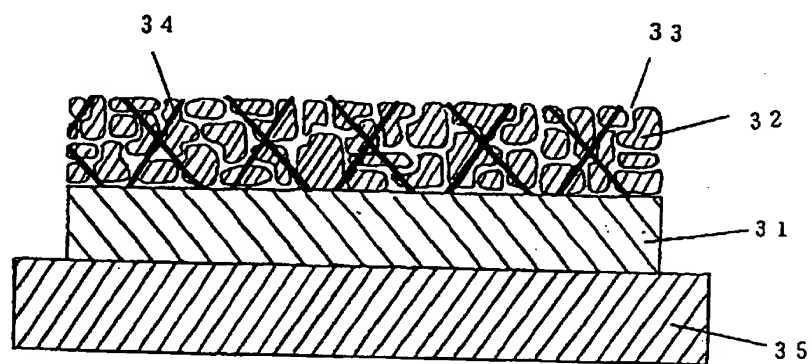
【図 1】



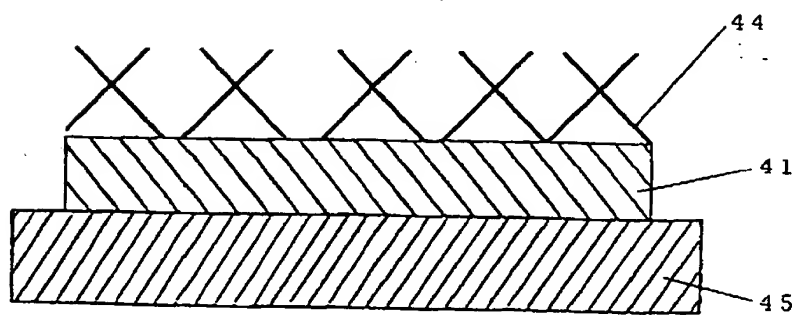
【図 2】



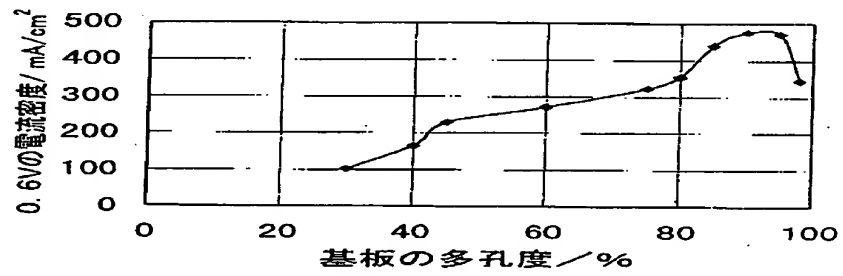
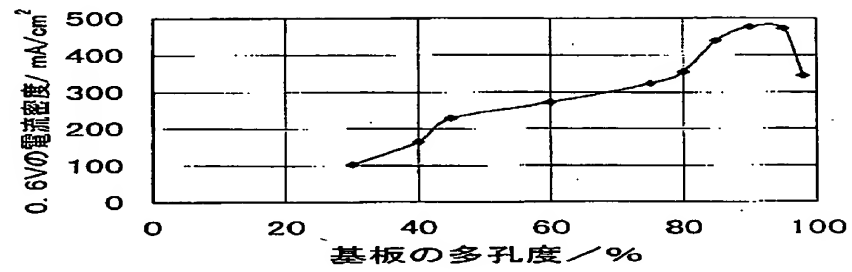
【図3】



【図4】



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 緻密でしかもガス流路を確保したガス拡散層を使用し、燃料電池電極の高性能化を図る。

【解決手段】 燃料電池用電極において、触媒粒子を含む触媒層と、導電性フィラーを含む有孔性樹脂層とが積層されている、または、触媒粒子を含む触媒層と、導電性多孔質体の空孔に導電性フィラーを含む有孔性樹脂を備えた基材とが積層されている。

【選択図】 図 1

特2001-026447

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-026447
受付番号	50100147438
書類名	特許願
担当官	第五担当上席
作成日	平成13年 2月21日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成13年 2月 2日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004282]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住 所 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
氏 名 日本電池株式会社